

**MANUFACTURE OF SILICON OXIDE FILM OF SEMICONDUCTOR DEVICE**

Patent Number: JP5175132  
Publication date: 1993-07-13  
Inventor(s): HOCHIDO YUKO; others: 01  
Applicant(s): KOJUNDO CHEM LAB CO LTD  
Requested Patent: JP5175132  
Application Number: JP19910361193 19911220  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L21/205  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:** To obtain a silicon oxide film increasing in reaction rate and being excellent in flattening properties by using alkoxysilane and 0.01-10% water vapor and catalyst gas in the case of forming the SiO<sub>2</sub> film for semiconductor device through plasma CVD method or ozone CVD method.

**CONSTITUTION:** A surface-irregular silicon substrate is placed in a plasma reaction chamber and heated to a temperature of 200 deg.C. Then, 10cc/min Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, 300cc/min He, 100cc/min O<sub>2</sub>, 30cc/min water vapor and 11cc/min HC are introduced into the reaction chamber and a high frequency is set at 13.56MHz and the pressure in the reaction chamber, at 20Torr. After this film-forming reaction is previously continued for 1 minute, plasma is generated for 7 seconds and the liquid condensation film of alkoxysilane is generated on the substrate. Then, 20cc/min O<sub>2</sub>, is introduced into the reaction chamber, the pressure in the reaction chamber is brought to 1Torr and plasma is generated for 10 seconds at a high frequency of 100kHz so that the liquid film on the substrate is changed into SiO<sub>2</sub> film. This process is repeated 10 times so that the SiO<sub>2</sub> film of 0.5μm thickness is manufactured.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-175132

(43) 公開日 平成5年(1993)7月19日

(51) Int.Cl.<sup>3</sup>

H 0 1 L 21/205

識別記号

庁内整理番号

7454-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-381193

(22) 出願日 平成3年(1991)12月20日

(71) 出願人 000143411

株式会社高純度化学研究所

埼玉県坂戸市千代田5丁目1番28号

(72) 発明者 實地戸 雄幸

東京都練馬区石神井町3丁目7番2号

(72) 発明者 二木 順彦

群馬県安中市霞部4丁目11番12号

(54) 【発明の名称】 半導体装置のケイ素酸化膜の製造法

(57) 【要約】

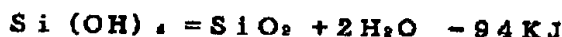
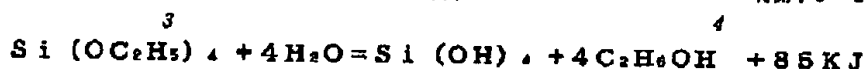
【目的】 触媒ガスを用いて反応速度を高め、かつ、平坦化性に優れた半導体装置のケイ素酸化膜の製造法を提供することを目的とする。

【構成】 半導体装置用の $\text{SiO}_2$ 膜をプラズマCVD法あるいはオゾンCVD法で形成する場合、アルコキシシランと0.01~10%の範囲の水蒸気と触媒ガスを用いる。触媒ガスは $\text{F}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ のようなハロゲン、あるいは $\text{ClF}$ のようなハロゲン化合物、あるいは $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ のようなハロゲン化水素、あるいは $\text{HClO}$ 、 $\text{HClO}_2$ 、 $\text{HClO}_3$ のようなハロゲンオキシ酸、あるいは $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CF}_4$ のようなハロゲン化炭素、あるいは $\text{SiH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ のようなフッ化ケイ素及びその酸、あるいは $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$ 、 $\text{HNO}_3$ のような窒素酸化物及びその酸、あるいは $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{P}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ のような酸化リン及びその酸、あるいは $\text{HCOOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ のような有機酸である。

BEST AVAILABLE COPY

(3)

特開平5-175132



【0013】したがって、上記の化学式をトータルすると、反応熱の出入りは-9KJとなり吸熱反応となる。シリカゾルを作成するときに水とテトラエトキシシランに触媒として塩酸を加えて加水分解すると完結することが知られているが、これはHClが水に溶解する時に発生する希釈熱であり、上記の式と矛盾するものではない。

【0014】テトラエトキシシランの加水分解は一般に遅いものであるが、触媒を用いて反応速度を高めることができ、また、プラズマやオゾン等による活性酸素のエネルギーの供給が効果的である。

【0015】したがって、基板加熱温度を低くしても連続的に反応が進行してSiO<sub>2</sub>膜を成膜することができる。また、成膜したSiO<sub>2</sub>膜中にアルキル基やタール状成分やOH基等が残存せず、極めて良質の緻密なSiO<sub>2</sub>膜が得られる。

【0016】添加する触媒ガスの濃度は触媒の分子形によって定まり、分子中に酸素を含む触媒は濃度を高くしてもよいが、分子中に酸素を含まない触媒は濃度が低い方が好ましい。

【0017】

【実施例】プラズマ反応室内に表面凹凸シリコン基板を設置し基板温度200℃に加熱した。反応室内にSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 10cc/min、He 300cc/min、O<sub>2</sub> 100cc/min、水蒸気 30cc/min、HCl 1cc/minを導入した。高周波は1

3.56MHz、反応室内の圧力は20Torrに設定した。

【0018】あらかじめこの成膜反応を1分間持続したのち基板上の凹面に被体膜が認められるようにプラズマ強度等の条件を見出した後、7秒間、プラズマを発生させ基板上にアルコキシシランの被体結合膜を生成させた。

【0019】次に、反応室内にO<sub>2</sub> 20cc/minを導入し、反応室内の圧力を1Torrとし、100KHzの高周波で10秒間プラズマを発生させ、基板上の被体膜をSiO<sub>2</sub>膜に変えた。この時の基板温度は200℃であった。

【0020】以上の操作を10回繰り返し、膜厚0.5μmのSiO<sub>2</sub>膜を製造した。

【0021】このようにして製造したSiO<sub>2</sub>膜はシリコン基板の凹部を極めて平らに埋めた平坦性に優れたものであった。また、この膜の赤外吸収スペクトルを測定した結果、アルキル基、反応重合物、OH基等は検出されなかった。

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、反応に触媒ガスを用いるため若しくは反応速度を高めることができ、極めて平坦化性に優れたSiO<sub>2</sub>膜を成膜することができる特徴がある。また、成膜したSiO<sub>2</sub>膜中にアルキル基やタール状成分やOH基が残存せず、極めて良質の緻密化したSiO<sub>2</sub>膜を得ることができる特徴がある。

BEST AVAILABLE COPY